

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-191063

(43)Date of publication of application : 23.07.1996

(51)Int.Cl.

H01L 21/3065

H01L 21/027

(21)Application number : 07-134860

(71)Applicant : LG SEMICON CO LTD

(22)Date of filing : 01.06.1995

(72)Inventor : KIM JAE-JUNG

(30)Priority

Priority number : 94 9412720

Priority date : 07.06.1994

Priority country : KR

(54) METHOD FOR REMOVING ETCHING RESIDUE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a method for removing the etching residue through simple process while preventing corrosion or damage of metal and the method is applicable for removing photoresist.

CONSTITUTION: The method for removing the etching residue and photoresist present on a semiconductor substrate after dry etching comprises a step for supplying one or more gas compound to the periphery of the semiconductor substrate, and a step for removing the etching residue and photoresist by bringing the state of dry chemical higher than a critical point. The gas compound comprising the dry chemical has adsorption coefficient increasing abruptly in the state higher than the critical point. The gas compound comprises carbon dioxide or carbon dioxide and one or more gas selected from methylalcohol, dimethylsulfoxide, dimethylformamide, phentydrone and gaseous oxygen.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.06.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2731750

[Date of registration]

19.12.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-191063

(43) 公開日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/3065

21/027

H 0 1 L 21/ 302

N

21/ 30

5 7 2 A

H 0 1 L 21/ 302

F

審査請求 有 請求項の数5 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-134860

(22) 出願日 平成7年(1995)6月1日

(31) 優先権主張番号 1 9 9 4 - 1 2 7 2 0

(32) 優先日 1994年6月7日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 595084025

エルジイ・セミコン・カンパニー・リミテッド

大韓民国 360-480 チュングチェオンブ
グード チェオンジュシ ヒュングドゥ
クグ ヒャンギエオンードン 1

(72) 発明者 ジャエージェオング キム

大韓民国 チュングチェオンブグード チ
ェオンジュシ ガエスィンードン 283
ヒュングエ アパート 104-205

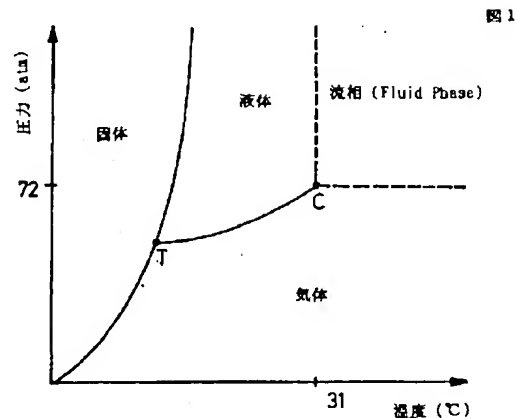
(74) 代理人 弁理士 中村 純之助 (外1名)

(54) 【発明の名称】 エッチング残留物除去方法

(57) 【要約】

【目的】工程が単純で、金属の腐食や損傷の防止が可能で、フォトレジストの除去にも適用可能な、エッチング残留物の除去方法を提供する。

【構成】乾式エッチング後の半導体基板上におけるエッチング残留物およびフォトレジストを除去する方法において、半導体基板の周辺に1以上のガス化合物を含むドライケミカルを供給する工程と、ドライケミカルの状態を臨界点以上に高めることによってエッチング残留物およびフォトレジストを除去する工程とからなる。ドライケミカルを構成するガス化合物は、臨界点以上の状態において吸着係数が急激に増加することを特徴とする。また、ガス化合物は二酸化炭素、または、二酸化炭素と、メチルアルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、フェンチドロン、酸素ガスの中から選択した1以上のガスとを含むことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】乾式エッチング後の半導体基板上におけるエッチング残留物およびフォトレジストを除去する方法において、

上記半導体基板の周辺に1以上のガス化合物を含むドライケミカルを供給する工程と、

上記ドライケミカルの状態を上記ドライケミカルの臨界点以上に高めて上記エッチング残留物および上記フォトレジストを除去する工程と、

からなることを特徴とするエッチング残留物除去方法。

【請求項2】請求項1に記載のエッチング残留物除去方法において、上記ドライケミカルを構成する上記ガス化合物は、上記臨界点以上の状態において吸着係数が急激に増加することを特徴とするエッチング残留物除去方法。

【請求項3】請求項2に記載のエッチング残留物除去方法において、上記ガス化合物は二酸化炭素であることを特徴とするエッチング残留物除去方法。

【請求項4】請求項2に記載のエッチング残留物除去方法において、上記ガス化合物は、二酸化炭素と、メチルアルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、フェニチドロン、酸素ガスの中から選択した1以上のガスとを含むことを特徴とするエッチング残留物除去方法。

【請求項5】請求項1に記載のエッチング残留物除去方法において、上記エッチング残留物は、炭素とフッ素の少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項1に記載のエッチング残留物の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体製造工程におけるエッチング残留物除去方法に関し、特に乾式エッチング後の残留物および不要なフォトレジストの除去に適したエッチング残留物除去方法に関する。

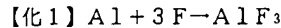
【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの製造工程においては、乾式エッチングが多用される。乾式エッチングを実施する場合には、エッチング対象物に応じて、エッチング方法およびエッチング残留物の除去方法を適切に選択する必要がある。従来のエッチング方法は、次のような構成になっている。

【0003】まず、エッチング対象物が金属である場合には、エッチング終了時にエッチング残留物は揮発性物質に転換され、ガス状態で除去される。すなわち、エッチング温度においてエッチング残留物の揮発性が増大するようにエッチング薬品を選択することによって、エッチング残留物はガス状態で除去可能な化合物になる。

【0004】例えば、 F_2 ガスを用いてAlをエッチングする場合、次のような反応が生じる。

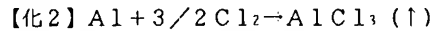
【0005】



しかしながら、生成される AlF_3 は常温においては揮発性を有せず、 $200^\circ C$ 以上の温度において揮発性を有するようになるため、通常は用いられない。

【0006】エッチング薬品として Cl_2 ガスを用いた場合には、次のような反応が生じ、常温において揮発性が大である $AlCl_3$ が形成されるので広く用いられている。

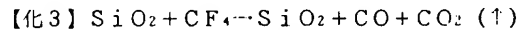
【0007】



しかしながら、この方法を用いた場合には、気体状態の $AlCl_3$ の生成と同時に、エッチング残留物が形成される。従って、エッチング残留物を除去するための追加工程が必要になる。金属の特性上、エッチング残留物を除去するために酸を使用することはできないので、従来は残留物を除去することが困難であった。

【0008】さらに、エッチング対象物が酸化シリコンである場合には、エッチング薬品として CF_4 または CHF_3 を用いて乾式エッチングを実施する。この場合には、次のような反応が生じる。

【0009】



上記の反応によって、 SiO_2 は除去されるが、同時に CF 、 CF_2 、 CF_3 等のエッチング残留物も生成されるので、これらのエッチング残留物を除去する工程を追加する必要がある。

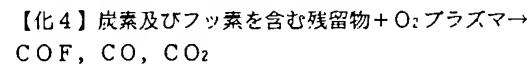
【0010】エッチング工程実施後に発生するエッチング残留物を除去する方法としては、ドライケミカル法とウェットケミカル法とがある。

【0011】ドライケミカル法においては、プラズマ状態のドライケミカルを用いて炭素(C)及びフッ素(F)等を含むエッチング残留物を除去する。

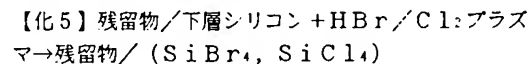
【0012】この方法においては、エッチング残留物とプラズマ状態のドライケミカルとを直接反応させて、揮発性が大い化合物を生成させてエッチング残留物を除去する。あるいは、残留物の下の下層シリコンをエッチングするリフトオフ方法を用いて、リフトオフ現象を利用してエッチング残留物を除去する。

【0013】この場合の反応式は次のとおりである。

【0014】



【0015】



エッチング残留物を除去するウェットケミカル方法においては、硫酸ケミカルとデベロパー（主成分はアミン）と過酸化水素水とを用いる、U洗浄+D洗浄を適用して、分子量が大いポリマーを除去する。あるいは、下層が酸化膜から成る場合には、HFやBOE (Buffered

Oxide Etchant、緩衝酸化エッチング液)を用いる。ここに、U洗浄は、 NH_4OH と H_2O_2 と H_2O とを1:2:10または1:1:5の比率で混合した溶液を用い、一方、D洗浄は、 HCl と H_2O_2 と H_2O とを1:1:5の比率で混合した溶液を用い、それぞれ約80℃の温度で約10分間洗浄する工程をいう。

【0016】ウェットケミカルによる残留物除去の反応式は、次のとおりである。

【0017】

【化6】ポリマー+ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4-\text{CO}_2$

【0018】

【化7】ポリマー+ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4-\text{CO}_2$

【0019】

【化8】

残留物/下層 $\text{SiO}_2+\text{HF}\rightarrow$ 残留物/ $\text{Si}_2\text{F}_6\text{H}_2$

【0020】

【化9】

残留物/下層 $\text{SiO}_2+\text{BOE}\rightarrow$ 残留物/ $\text{Si}_2\text{F}_6\text{H}_2$

【0021】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のような従来の方法においては、分子量が大きいポリマーを除去するために、酸素プラズマ+U洗浄+D洗浄、または、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ +U洗浄+D洗浄のような複合工程が必要であるという問題があった。

【0022】さらに、金属上にポリマーが配置されている場合には、一般の酸やU洗浄を適用すると金属が腐食するので、主にデベロパー系列が用いられてきたが、金属の腐食に起因する欠陥は依然として残るという問題があった。

【0023】本発明の目的は、上記問題点を解決して、工程が単純で、金属の腐食や損傷の防止が可能で、フォトレジストの除去にも適用可能な、エッチング残留物の除去方法を提供することにある。

【0024】

【課題を解決するための手段】本願発明のエッチング残留物除去方法は、乾式エッチング後の半導体基板上におけるエッチング残留物およびフォトレジストを除去する方法において、上記半導体基板の周辺に1以上のガス化合物を含むドライケミカルを供給する工程と、上記ドライケミカルの状態を上記ドライケミカルの臨界点以上に高めて上記エッチング残留物および上記フォトレジストを除去する工程と、からなることを特徴とする。

【0025】この場合、上記ドライケミカルを構成する上記ガス化合物は、上記臨界点以上の状態において吸着係数が急激に増加することを特徴とする。

【0026】またこの場合、上記ガス化合物は二酸化炭素であることを特徴とする。

【0027】またこの場合、上記ガス化合物は、二酸化炭素と、メチルアルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、フェニドロン、酸素ガスの中か

ら選択した1以上のガスとを含むことを特徴とする。

【0028】またこの場合、上記エッチング残留物は、炭素とフッ素の少なくとも一方を含むことを特徴とする。

【0029】

【作用】ドライケミカルの状態を、ドライケミカルの臨界点以上に高めると、吸着係数が急激に増加するので、メタライズ (metallization) 工程後のエッチング残留物の除去水準を、ウェットケミカル法並みの水準に維持することができる。

【0030】一般の酸やU洗浄あるいは従来技術におけるようなデベロパー系列を用いないので、金属の腐食を防止することができ、CD (Crack Defect 亀裂欠陥) 損失を防止できる。

【0031】さらに、ドライケミカルのガス内に溶解されるポリマーの量は、ガス状態を臨界点以上に高めると急激に増加するので、フォトレジストの除去にも用いることができる。

【0032】また、従来技術に置けるような複合工程を用いる必要がないので、エッチング残留物の除去工程を単純化できる。

【0033】

【実施例】以下、本発明の1実施例を説明する。

【0034】本発明においては、ドライケミカルを用いて、炭素、フッ素の少なくとも1つを含むエッチング残留物を除去する。

【0035】一般に、ドライケミカルとして用いるエッチング薬品には、常温、常圧においては、ガス内に溶解されるポリマーの量は無視しうる程微量であるという特性がある。従って、エッチング薬品はプラズマ状態で用いられる。しかしながら、二酸化炭素などのようなガスは、温度および圧力を調節して臨界点以上の条件に到達させることにより、ガスの吸着係数を無限大にすることが可能である。図1に示す二酸化炭素の状態図に見られるように、二酸化炭素の臨界点は、31℃、72.9 atmである。図において、X軸は温度を、Y軸は圧力をそれぞれ示す。なお、T点は、固体と液体と気体とが共存するトリプルポイントである。臨界点Cを超える状態においては、固体、液体および気体の区分のない流相 (Fluid Phase) となり、吸着係数は無限大となる。ここに、吸着係数とは、炭素 (C)、フッ素 (F) の少なくとも一方を含むエッチング残留物が、臨界点以上の二酸化炭素に吸収される比率をいう。

【0036】本発明においては、このようなガスを用いて半導体製造工程間にポリマーを除去する。すなわち、常温、常圧においては、ガス内に溶解されるポリマーの量は無視しうる程微量であるが、ガス状態を臨界点以上に上げると、吸着係数は急激に増加し、ウェットケミカルと同様な吸着能力を有するようになる。

【0037】本発明の第1実施例においては、半導体ウ